



⑩ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑩ DE 198 49 340 A 1

⑮ Int. Cl. 6:  
**C 04 B 35/053**  
C 04 B 35/117  
H 01 L 21/68

⑯ Aktenzeichen: 198 49 340.1  
⑯ Anmeldestag: 26. 10. 98  
⑯ Offenlegungstag: 29. 4. 99

⑩ Unionspriorität:

292765/97	24. 10. 97	JP
9720/98	21. 01. 98	JP
40811/98	23. 02. 98	JP
149384/98	29. 05. 98	JP

⑯ Erfinder:

Sechi, Yoshihisa, Kokubu, Kagoshima, JP; Sato, Masahiro, Kokubu, Kagoshima, JP; Aida, Hiroshi, Kokubu, Kagoshima, JP; Kohsaka, Shoji, Kokubu, Kagoshima, JP

⑯ Anmelder:

Kyocera Corp., Kyoto, JP

⑯ Vertreter:

Diehl, Glaeser, Hiltl & Partner, 80333 München

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

⑯ Keramisches Sinterprodukt und Verfahren zu seiner Herstellung

⑯ Angegeben wird ein Keramikmaterial mit einer geringen Wärmeausdehnung und einem Gehalt an einer Cordierit-Kristallphase, an deren Korngrenzen eine Phase einer kristallinen Verbindung mit mindestens einem der Elemente Erdalkalielement mit Ausnahme von Magnesium, Seltenerdelement, Gallium und Indium abgeschieden ist, wobei das Keramikmaterial eine relative Dichte von mindestens 95%, einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von höchstens  $1 \times 60^{-6}/^{\circ}\text{C}$  bei 10 bis 40°C und einen Elastizitätsmodul von mindestens 130 GPa aufweist. Das Keramikmaterial ist für den Einsatz bei Trägern einer Platte oder eines optischen Systems in einer Lithographievorrichtung, mit der hoch aufgelöste Schaltkreismuster auf einer Siliciumplatte hergestellt werden, sehr wertvoll.

# DE 198 49 340 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft Keramikmaterialien, die sich thermisch nur wenig ausdehnen und Cordierit als Hauptkristallphase enthalten. Insbesondere bezieht sich die Erfindung auf Keramikmaterialien, die sich thermisch wenig ausdehnen und für den Einsatz in verschiedenen Vorrichtungen angepaßt sind, die für ein Verfahren zum Herstellen von Halbleitern verwendet werden. Beispiele für solche Vorrichtungen sind ein Trägerpaßstück oder Trägerelement für eine Halbleiterplatte, wie eine Vakuumspannvorrichtung, ein Susceptor, eine elektrostatische Spannvorrichtung oder ein Teil zum Tragen eines optischen Elements in einer Lithographievorrichtung.

Ein Sinterprodukt vom Cordierittyp war bisher als Keramikmaterial bekannt, das sich thermisch wenig ausdehnt. Es wurde für Filter, wabenartige Strukturen und feuerfeste Gegenstände benutzt. Das Sinterprodukt des Cordierittyps wird dadurch erhalten, daß Cordieritpulver oder ein Pulver, in dem  $MgO$ ,  $Al_2O_3$  und  $SiO_2$  in zur Bildung von Cordierit geeigneten Mengen gemischt sind, mit einem Sinterhilfsmittel, wie einem Oxid eines Seltenerdelements,  $SiO_2$ ,  $CaO$  oder  $MgO$ , versetzt, das Gemisch in eine vorgegebene Gestalt geformt und der erhaltene Formkörper bei 1000 bis 1400°C gebrannt wird (japanische geprüfte Patentveröffentlichung (Kokoku) Nr. 3629/1982 und japanische ungeprüfte Patentveröffentlichung (Kokai) Nr. 229760/1990).

Bisher wurden verschiedene Gegenstände, die für das Verfahren zum Herstellen von Halbleitern benutzt wurden, wie LSIs, z. B. Trägerelemente für Halbleiterplatten, wie eine Vakuumspannvorrichtung, ein Susceptor, eine elektrostatische Spannvorrichtung und ein Ständer oder ein Teil zum Tragen eines optischen Elementes in einer Lithographievorrichtung, unter Einsatz von Keramikmaterialien, wie Aluminiumoxid oder Siliciumnitrid, aufgrund der Tatsache, daß diese Materialien chemisch stabil sind und mit niedrigen Kosten erhalten werden können, hergestellt. Jedoch ergab sich in den letzten Jahren in Begleitung eines Trends zu einem hohen Integrationsgrad bei den LSIs, daß Schaltkreise mit hoher Auflösung in Halbleiterplatten hergestellt wurden, die ein hohes Maß an Genauigkeit erfordern. Beispielsweise haben die Liniendichten der Schaltkreise eine Breite in der Größenordnung von Submikron. In einer Lithographievorrichtung, die zur Herstellung von Schaltkreisen dieser Art benutzt wird, muß die Positionierungsgenauigkeit, die für den Ständer zum Halten der Platte erforderlich ist, in welcher der Schaltkreis gebildet werden soll, bei 100 nm oder noch weniger liegen. Die Keramikmaterialien, wie Aluminiumoxid und Siliciumnitrid, haben ziemlich hohe thermische Ausdehnungskoeffizienten bei 10 bis 40°C ( $5.2 \times 10^{-6}/^{\circ}C$  im Fall des Aluminiumoxids und  $1.5 \times 10^{-6}/^{\circ}C$  im Fall des Siliciumnitrids). Mit solchen Keramikmaterialien führt eine Änderung von 0,1°C in der Atmosphärentemperatur zu einer Deformation von mehreren 100 nm. Damit kann das vorgenannte Genauigkeitserfordernis nicht befriedigt werden.

Es wurde auch schon vorgeschlagen, die Sinterprodukte des Cordierittyps auf verschiedene Teile anzuwenden, die für ein Verfahren zum Herstellen von Halbleitern verwendet werden (japanische ungeprüfte Patentveröffentlichung (Kokai) Nr. 191422/1989 und japanische geprüfte Patentveröffentlichung (Kokoku) Nr. 97675/1994). Das Sinterprodukt vom Cordierittyp dehnt sich thermisch weniger aus als das vorgenannte Aluminiumoxid oder das Siliciumnitrid und ist vom Standpunkt des Verhinderns eines Absfalls in der Genauigkeit der Schaltkreise aufgrund einer thermischen Ausdehnung ein günstiges Material. Jedoch hat dieses Sinterprodukt eine geringe Festigkeit (Steifigkeit), was ein Nachteil ist. Das heißt, das Trägerelement für eine Halbleiterplatte, z. B. ein Ständer in einer Lithographievorrichtung, bewegt sich mit hoher Geschwindigkeit zu einem Bereich, wo die Belichtung stattfindet, und stoppt an einer vorgegebenen Position. Dann wird die auf dem Trägerelement plazierte Platte Licht ausgesetzt. Das Trägerelement, das aus einem Sinterprodukt des Cordierittyps mit einer niedrigen Festigkeit hergestellt worden ist, erzeugt eine Vibration, wenn es seine Bewegung beendet hat, und die Belichtung erfolgt in einem vibrierenden Zustand. Dies führt in einem beträchtlichen Ausmaß zu einem Absfall in der Belichtungsgenauigkeit. Dieser Absfall äußert sich darin, daß die Linien des durch die Belichtung gebildeten Schaltkreises an Feinheit verlieren. Das heißt, vom Standpunkt der Ausbildung von Schaltkreisen mit hoher Auflösung ist dies ein sehr großes Problem.

Darüber hinaus übertragen die Teile, welche die optischen Elemente in der Lithographievorrichtung tragen, Vibrationen auf die optischen Elemente, welche die Bewegung des Ständers begleiten. Wenn die Belichtung mit solchen optischen Elementen durchgeführt wird, vibriert deshalb der Lichtstrahl und verursacht eine Unschärfe oder eine Abweichung des Brennpunkts sowie gegebenenfalls eine starke Verschlechterung der Belichtungsgenauigkeit.

Der Erfindung liegt deshalb die Aufgabe zugrunde, Keramikmaterialien anzugeben, die sich thermisch nur wenig ausdehnen und eine hohe Festigkeit (einen hohen Elastizitätsmodul oder Young-Modul) aufweisen. Ferner besteht die Aufgabe darin, ein Verfahren zum Herstellen dieser Keramikmaterialien zur Verfügung zu stellen.

Eine andere Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, Cordierit-Keramiken anzugeben, die sich thermisch wenig ausdehnen, einen hohen Elastizitätsmodul aufweisen und aufgrund der vorgenannten Eigenschaften gut für verschiedene Gegenstände in einem Verfahren zum Herstellen von Halbleitern verwendet werden können. Zusätzlich beinhaltet diese Aufgabe die Bereitstellung eines Verfahrens zum Herstellen dieser Keramikmaterialien.

Gemäß der vorliegenden Erfindung werden Keramikmaterialien bereitgestellt, die eine geringe thermische Ausdehnung aufweisen und eine Cordierit-Kristallphase enthalten, wobei eine Phase einer kristallinen Verbindung, die mindestens ein Element enthält, das aus Erdalkalielementen mit Ausnahme von Magnesium und/oder Seltenerdelementen, Ga und In ausgewählt ist, in den Korngrenzen der genannten Kristallphase abgeschieden wird, wobei die genannten Keramikmaterialien eine relative Dichte von nicht kleiner als 95%, einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von nicht über  $1 \times 10^{-6}/^{\circ}C$  bei 10 bis 40°C und einen Elastizitätsmodul von nicht kleiner als 130 GPa aufweist.

Gemäß der vorliegenden Erfindung wird weiterhin ein Verfahren zum Herstellen von Keramikmaterialien angegeben, die eine geringe thermische Ausdehnung zeigen und eine Cordierit-Kristallphase enthalten, wobei das Verfahren die folgenden Stufen umfaßt:

- 65 - Herstellen eines Formkörpers, der eine Cordierit-Komponente und ein Oxid mit einem Gehalt an mindestens einem Element, das aus Erdalkalielementen mit Ausnahme von Mg, Seltenerdelementen, Ga oder In und/oder einer Verbindungskomponente mit der Fähigkeit der Bildung solcher Oxide ausgewählt ist,
- Brennen des Formkörpers bei einer Temperatur von 1100 bis 1500°C, um ein Sinterprodukt mit einer relativen

# DE 198 49 340 A 1

Dichte von nicht kleiner als 95% zu erhalten, und

- Abkühlen des Sinterprodukts von der Brenntemperatur auf 1000°C bei einer Temperaturabfallgeschwindigkeit von nicht größer als 10°C/min.

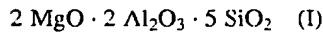
Gemäß der vorliegenden Erfindung wird ferner ein Verfahren zum Herstellen von Keramikmaterialien bereitgestellt, die sich thermisch wenig ausdehnen und eine Cordierit-Kristallphase enthalten, wobei das Verfahren folgende Stufen umfaßt:

- Herstellen eines Formkörpers, der eine Cordierit-Komponente und ein Oxid enthält, das mindestens ein Element aufweist, das aus Erdalkalielelementen mit Ausnahme von Mg, Seltenerdelementen, Ga und In, und/oder einer Verbindungskomponente mit der Fähigkeit der Bildung jener Oxide ausgewählt ist.
- Brennen des Formkörpers bei einer Temperatur von 1300 bis 1500°C, um ein Sinterprodukt mit einer relativen Dichte von nicht kleiner als 90% zu erhalten,
- Behandeln des Sinterprodukts in einer heißen hydrostatischen Behandlung in einer Atmosphäre mit einem Druck von nicht weniger als 100 at bei einer Temperatur von 1100 bis 1400°C und
- Abkühlen des Sinterprodukts von der Temperatur der heißen hydrostatischen Behandlung auf 1000°C bei einer Temperaturabfallgeschwindigkeit von nicht größer als 10°C/min.

Die Erfindung wird durch die beigefügte Zeichnung erläutert. Darin ist schematisch eine Lithographievorrichtung dargestellt, die für ein Verfahren zum Herstellen von Halbleitern verwendet wird.

Die Keramikmaterialien der vorliegenden Erfindung haben eine Hauptkristallphase, die aus Cordierit gebildet ist und sich somit thermisch nur wenig ausdehnt.

Cordierit ist ein zusammengesetztes Oxid, das im Idealfall durch die folgende Formel I



dargestellt wird und in den Keramikmaterialien in Form von kristallinen Teilchen mit einem durchschnittlichen Korn durchmesser von 1 bis 10 µm vorliegt. Die Keramikmaterialien dehnen sich mit zunehmendem Gehalt an der Cordierit-Kristallphase thermisch weniger aus. Die erfindungsgemäßen Keramikmaterialien enthalten die Cordierit-Kristallphase in einer solchen Menge, daß der thermische Ausdehnungskoeffizient nicht größer als  $1 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ , insbesondere nicht größer als  $0,5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ , bei 10 bis 40°C ist.

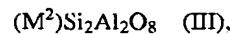
Bei der vorliegenden Erfindung ist auch sehr wichtig, daß an den Korngrenzen der Cordierit-Kristallphase eine kristalline Verbindung abgeschieden ist, die mindestens ein Element enthält, das aus Erdalkalielelementen mit Ausnahme von Mg, Seltenerdelementen, Ga und In ausgewählt ist. Dies verhindert einen Abfall des thermischen Ausdehnungskoeffizienten und hilft gleichzeitig, den Elastizitätsmodul zu erhöhen.

Die vorgenannte Komponente aus Elementen wird als Sinterhilfsmittel eingesetzt und bildet während des Brennens bei der Reaktion mit einigen der Komponenten im Cordierit eine flüssige Phase, was zur Verbesserung der Sintereigenschaft beiträgt. Der Cordierit hat keine gute Sintereigenschaft und läßt sich nicht dicht sintern. Jedoch können beim Brennen des Cordierit unter Einsatz des Sinterhilfsmittels dichte Keramikmaterialien mit einer relativen Dichte von nicht unter 95%, vorzugsweise von nicht unter 96%, insbesondere von nicht unter 97%, erhalten werden.

Bei der vorliegenden Erfindung wird die Komponente der genannten Elemente an den Korngrenzen der Cordierit-Kristallphase abgeschieden, beispielsweise in Form eines Disilikats der allgemeinen Formel II



worin  $\text{M}^1$  ein Seltenerdelement, Ga oder In bedeutet, oder in Form eines Aluminosilikats, wie Celsian, Anorthit oder Slawsonit der folgenden allgemeinen Formel III



worin  $\text{M}^2$  ein Erdalkalielelement mit Ausnahme von Mg bedeutet.

Eine solche kristalline Verbindung weist eine dichte Atonianordnung auf. Beim Abscheiden der kristallinen Verbindung an den Korngrenzen werden diese verstärkt, der Elastizitätsmodul wird verbessert und der thermische Ausdehnungskoeffizient wird erniedrigt. Deshalb haben die Keramikmaterialien der vorliegenden Erfindung keinen großen thermischen Ausdehnungskoeffizienten aufgrund des Einsatzes des Sinterhilfsmittels und weisen eine große relative Dichte auf. Da das Disilikat oder das Aluminosilikat an den Korngrenzen abgeschieden wird, ist bei den erfindungsgemäßen Keramikmaterialien der Elastizitätsmodul nicht kleiner als 130 GPa. Um das Disilikat oder das Aluminosilikat an den Korngrenzen abzuscheiden, muß das Abkühlen nach dem Brennen unter vorgegebenen Bedingungen durchgeführt werden, die unten beschrieben werden.

Bei der vorliegenden Erfindung sind bevorzugte Beispiele der Seltenerdelemente Y, Yb, Er, Sm, Dy und Ce. Das Seltenerdelement ist in den Keramikmaterialien in einem Anteil von 1 bis 20 Gew.-%, insbesondere von 2 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Oxid, enthalten. Daneben liegt das Erdalkalielelement mit Ausnahme von Mg, oder Ga oder In in einer Menge von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 2 bis 8 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Oxid, vor. Wenn die Komponenten dieser Elemente in Mengen verwendet werden, welche die vorstehenden Bereiche überschreiten, reagiert die Cordierit-Komponente in erhöhtem Maß mit diesen Elementen und verursacht ein Ansteigen des thermischen Ausdehnungskoeffizienten. Wenn die Mengen jener Elemente die vorgenannten Bereiche unterschreiten, wird andererseits das Disilikat oder das Aluminosilikat an den Korngrenzen der Cordierit-Kristallphase nicht in genügender Menge abgeschieden und die Keramikmaterialien haben einen verminderten Elastizitätsmodul. Außerdem wird die Sintereigenschaft

# DE 198 49 340 A 1

des Cordierit nicht verbessert und ein dichtes Keramikmaterial mit einer relativen Dichte von nicht unter 95% wird nicht erhalten.

Das vorgenannte Disilicat oder Aluminosilicat wird durch die Reaktion von  $\text{SiO}_2$  allein oder  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in der Cordierit-Kristallphase mit der als Sinterhilfsmittel verwendeten Komponente der vorgenannten Elemente gebildet. Deshalb weist die Cordierit-Kristallphase in dem Keramikmaterial nicht notwendigerweise die Zusammensetzung gemäß der vorgenannten Formel I auf, sondern kann auch eine nichtstöchiometrische Zusammensetzung haben, in der  $\text{MgO}$  oder  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , das ein Rückstand der Reaktion ist, als feste Lösung in der Cordierit-Kristallphase zurückbleibt.

Als Sinterhilfsmittel kann ein Oxid von Sn oder Ge benutzt werden, das sich aber hauptsächlich in der Cordierit-Kristallphase als feste Lösung auflöst. Es ist deshalb bevorzugt, daß diese Oxide in Kombination mit den obengenannten Komponenten eingesetzt werden.

Es ist bevorzugt, daß die erfundungsgemäßen Keramikmaterialien zusätzlich zu den vorgenannten Komponenten mindestens eine Siliciumverbindung aus der Gruppe Siliciumnitrid, Siliciumcarbid und Siliciumoxinitrid enthalten. Hier ist das Siliciumoxinitrid eine Verbindung mit einer Si-N-O-Bindung und wird beispielsweise durch die Formel  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  ausgedrückt. Diese Siliciumverbindungen liegen in den Keramikmaterialien als kristalline Teilchen vor und haben jeweils selbst einen hohen Elastizitätsmodul. Dadurch, daß diese Verbindungen in den Keramikmaterialien vorliegen, kann deshalb der Elastizitätsmodul weiter erhöht werden, ohne den thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Materialien zu erhöhen. Beispielsweise zeigen die Keramikmaterialien, welche eine solche Siliciumverbindung enthalten, einen Elastizitätsmodul von nicht unter 150 MPa. Erfundungsgemäß ist von den obengenannten drei Siliciumverbindungen das Siliciumnitrid am meisten bevorzugt.

Es ist günstig, wenn zur Verbesserung des Elastizitätsmoduls die Siliciumverbindung in dem Keramikmaterial in einer Menge von nicht über 30 Gew.-%, vorzugsweise von 5 bis 20 Gew.-%, enthalten ist. Wenn diese Menge über dem vorgenannten Bereich liegt, zeigt das Keramikmaterial einen erhöhten thermischen Ausdehnungskoeffizienten, der die hervorragenden Eigenschaften, d. h. die geringe thermische Ausdehnung des Cordierit, verschlechtert.

Die erfundungsgemäßen Keramikmaterialien mit der obengenannten Zusammensetzung stellen dicht gesinterte Produkte mit einer relativen Dichte von nicht unter 95%, vorzugsweise von nicht unter 96% und insbesondere von nicht unter 97%, sowie mit einem thermischen Ausdehnungskoeffizienten bei 10 bis 40°C von nicht über  $1 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ , vorzugsweise von nicht über  $0,5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ , und mit einem Elastizitätsmodul von nicht kleiner als 130 GPa, vorzugsweise von nicht unter 140 GPa, insbesondere von nicht unter 150 GPa, dar. Deshalb verformen sich die Keramikmaterialien in Abhängigkeit einer Temperaturänderung sehr wenig und zeigen eine hohe Festigkeit und Steifigkeit. Aufgrund dieser Eigenschaften werden die erfundungsgemäßen Keramikmaterialien in Form von wesentlichen Bauteilen in verschiedenen industriellen Maschinen, insbesondere in Vakuumvorrichtungen, Suszeptoren, Vakuumspannvorrichtungen, elektrostatischen Spannvorrichtungen und Lithographievorrichtungen beim Verfahren zum Herstellen von Halbleitern verwendet. Insbesondere sind die erfundungsgemäßen Keramikmaterialien für Teile sehr nützlich, die für den Aufbau von Lithographievorrichtungen zum Herstellen ultrafeiner Schaltkreismuster auf einer Halbleiterplatte verwendet werden.

Die erfundungsgemäßen Keramikmaterialien können Kohlenstoff in einer Menge von 0,1 bis 2,0 Gew.-%, insbesondere von 0,5 bis 1,5 Gew.-%, enthalten. Die Materialien mit Kohlenstoff weisen eine schwarze Farbe auf und können gut für Anwendungszwecke benutzt werden, bei denen ein Abschirmen von Licht nötig ist, z. B. für einen Spiegelzylinder oder eine lichtabschirmende Platte in einer Lithographievorrichtung.

Die erfundungsgemäßen Keramikmaterialien sind sehr dicht, wenn sie durch Brennen unter einer bestimmten Bedingung oder mittels einer Wärmebehandlung unter einer bestimmten Bedingung nach dem Brennen hergestellt werden. Sie weisen eine Porosität von nicht mehr als 0,1%, vorzugsweise von nicht mehr als 0,08%, auf, wobei der maximale Porendurchmesser nicht größer als 5  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise nicht größer als 4,5  $\mu\text{m}$ , ist. Die dichten Keramikmaterialien mit einer solchen Porosität und einem solchen maximalen Porendurchmesser haben eine relative Dichte von beispielsweise nicht unter 99,5%, vorzugsweise von nicht unter 99,9%, und weisen eine hervorragende Oberflächenglättung auf. Dementsprechend sind die Keramikmaterialien besonders für Teile geeignet, die an ihren Oberflächen beschichtet sind, oder für Gegenstände, auf deren Oberflächen ein dünner Film (0,1 bis 10  $\mu\text{m}$ ) aus  $\text{TiN}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Diamant oder diamantähnlichem Kohlenstoff (DLC), gebildet wird, zum Beispiel im Falle einer Vakuumspannvorrichtung oder eines Spiegels zur Verwendung beim Messen der Position des Ständers (Plattenträgerelement) in einer Lithographievorrichtung.

## 50 Herstellung der Keramikmaterialien

Als Ausgangsmaterial für die Herstellung der erfundungsgemäßen Keramikmaterialien mit geringer thermischer Ausdehnung kann ein Pulvergemisch aus Cordieritpulver mit einem durchschnittlichen Korndurchmesser von nicht über 10  $\mu\text{m}$ , einem Sinterhilfsmittel und, wie erforderlich, mindestens einer Siliciumverbindung in Form von Siliciumnitrid, Siliciumcarbid und/oder Siliciumoxinitrid oder Kohlenstoffpulver verwendet werden. Anstelle des Cordieritpulvers können  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  zusammen als Pulvergemisch benutzt werden, so daß sich der Cordierit beim Brennen bilden kann.

Das Sinterhilfsmittel enthält ein Element zum Bilden des vorgenannten Disilicats oder Aluminosilicats, d. h. es enthält mindestens ein Erdalkalielelement mit Ausnahme von Mg, ein Seltenerdelement, Ga und/oder In. Das Sintermittel wird als Oxid verwendet, das diese Elemente enthält, oder als Carbid, Hydroxid oder Carbonat, die beim Brennen ein Oxid bilden.

Das Sinterhilfsmittel und die Siliciumverbindung oder der bei Bedarf eingemischte Kohlenstoff werden derart eingesetzt, daß sie in den Keramikmaterialien in den oben angegebenen Mengen vorliegen. Um die Keramikmaterialien zu erhalten, welche sich thermisch gering ausdehnen und einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten bei 10 bis 40°C von beispielsweise nicht über  $1,0 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$  aufweisen, soll die Menge des Cordieritpulvers nicht weniger als 80 Gew.-% der Gesamtmenge betragen.

Das vorgenannte Pulvergemisch wird in einer Kugelmühle oder einer ähnlichen Vorrichtung homogen gemischt und zu einer vorgegebenen Gestalt geformt. Das Formen geschieht mit einer bekannten Vorrichtung, zum Beispiel mit einer

# DE 198 49 340 A 1

Metallsformpresse oder einer kalten hydrostatischen Presse oder durch Extrusionsformen, ein Rakelverfahren oder ein Walzenverfahren. Vom Standpunkt der Herstellung von Keramikmaterialien mit einer hohen relativen Dichte aus ist es bevorzugt, daß der Formkörper eine Dichte von nicht unter 55% aufweist.

Anschließend wird der Formkörper gebrannt und dann abgekühlt, um die erfundungsgemäße Keramik mit einer gerin-  
gen thermischen Ausdehnung zu erhalten.

Das Brennen erfolgt in einer oxidierenden oder inerten Atmosphäre, zum Beispiel unter Stickstoff oder Argon, unter Normaldruck oder unter einem erhöhten Druck von nicht unter 100 kg/cm<sup>2</sup>, vorzugsweise von nicht unter 150 kg/cm<sup>2</sup>. Wenn die Siliciumverbindung, wie Siliciumnitrid, Siliciumcarbid oder Siliciumoxinitrid, eingesetzt wird, soll das Brennen insbesondere in einer inerten Atmosphäre durchgeführt werden, so daß die Siliciumverbindung nicht oxidiert wird.

Die Brenntemperatur beträgt im allgemeinen 1100 bis 1500°C. Wenn das Brennen unter normalem Druck erfolgt, ist es aber erwünscht, daß die Brenntemperatur relativ hoch eingestellt wird, zum Beispiel auf 1300 bis 1500°C, vorzugsweise auf 1300 bis 1400°C. Wenn das Brennen unter einem erhöhten Druck geschieht, ist es andererseits erwünscht, die Brenntemperatur relativ niedrig einzustellen, zum Beispiel auf 1100 bis 1400°C, vorzugsweise auf 1150 bis 1400°C. Der Grund hierfür liegt darin, daß dann, wenn die Brenntemperatur niedrig ist, ein ausreichend dicht gesintertes Produkt nicht erhalten wird, und andererseits im Falle des Brennens bei zu hoher Temperatur das Ausgangspulver in dem Formkörper schmilzt.

Aufgrund des vorgenannten Brennens reagiert das Sinterhilfsmittel mit einigen der Komponenten in dem Cordierit und bildet eine flüssige Phase. Dementsprechend wird die Sintereigenschaft des Cordierit verbessert, und es wird ein Sinterprodukt mit einer relativen Dichte von nicht unter 95% erhalten.

Die vorgenannten schwarzen Keramikmaterialien, die Kohlenstoff enthalten, können auch durch Brennen des Ausgangspulvers in einer kohlenstoffhaltigen Atmosphäre hergestellt werden, ohne die vorgegebene Menge des Kohlenstoffpulvers in das Ausgangspulver einzumischen. Beispielsweise wird der Formkörper in einer aus Kohlenstoff hergestellten Form angeordnet und unter erhöhtem Druck gebrannt. Es kann der Formkörper auch in Kohlenstoffpulver einge-  
graben und gebrannt werden. Durch ein derartiges Brennen dringt der Kohlenstoff in das Sinterprodukt ein, wodurch das gewünschte schwarze Keramikmaterial erhalten wird. In jedem Fall ist es bevorzugt, daß das Brennen zum Herstellen des schwarzen Keramikmaterials in einer Atmosphäre mit einem Sauerstoffpartialdruck von nicht über 0,2 at, vorzugsweise von nicht über 0,1 at, während des Überströmens von gasförmigem Stickstoff, Argon oder CO/CO<sub>2</sub>, durchgeführt wird. Der Grund hierfür liegt darin, daß dann, wenn das Brennen in einer Atmosphäre mit einem hohen Sauerstoffpartialdruck durchgeführt wird, der Kohlenstoff mit Sauerstoff reagiert und an die Außenseite des Sinterprodukts abgegeben wird.

Bei der vorliegenden Erfindung wird das Brennen unter dem vorgenannten erhöhten Druck durchgeführt, um ein sehr dicht gesintertes Produkt (mit einer relativen Dichte von nicht unter 99,5%) mit einer Porosität von nicht über 0,1%, vorzugsweise von nicht über 0,08%, sowie einem maximalen Porendurchmesser von nicht über 5 µm, vorzugsweise von nicht über 4,5 µm, zu erhalten.

Wenn das Brennen unter normalem Druck geschieht, kann auch ein dicht gesintertes Produkt mit einer sehr kleinen Porosität und einem sehr verkleinerten maximalen Porendurchmesser erhalten werden, wenn die Wärmebehandlung unter erhöhtem Druck durchgeführt wird. Die Wärmebehandlung geschieht in einer Gasatmosphäre, zum Beispiel unter Stickstoff, Argon oder Luft, unter erhöhtem Druck von nicht unter 100 at bei einer Temperatur von 1100 bis 1200°C während etwa 1 bis etwa 5 Stunden. Unter solchen Bedingungen eines erhöhten Drucks wird das Sinterprodukt aufgrund der angewandten Wärmebehandlung dichter. Dementsprechend muß die relative Dichte des Sinterprodukts nach dem Brennen unter normalem Druck nicht notwendigerweise mehr als 95% betragen, muß aber bei nicht weniger als 90% liegen. Das heißt, wenn das Sinterprodukt eine relative Dichte von unter 90% aufweist, wird durch den hohen Druck Gas in die Poren des Sinterprodukts eingebracht. Deshalb können die Poren nicht verkleinert werden, obwohl die Wärmebehandlung unter einem hohen Druck in einem nachfolgenden Schritt durchgeführt wird.

Nachdem das vorgenannte Brennen oder die Wärmebehandlung unter erhöhtem Druck erfolgt sind, wird das Sinterprodukt auf Normaltemperatur abgekühlt. Bei der vorliegenden Erfindung ist es wichtig, daß das Abkühlen auf mindestens 1000°C mit einer Geschwindigkeit von nicht über 10°C/min, insbesondere mit einer Geschwindigkeit von nicht über 5°C/min, geschieht. Aufgrund des allmählichen Abkühlens wird das durch das Sinterhilfsmittel gebildete Disilicat oder Aluminosilicat an der Kontaktgrenze der Cordierit-Kristallphase abgeschieden. Dies macht es möglich, ein Keramikmaterial mit einer geringen thermischen Ausdehnung und einem hohen Elastizitätsmodul zu erhalten. Wenn die Abkühlungsgeschwindigkeit über dem vorgenannten Bereich liegt, wird das Disilicat oder Aluminosilicat nicht in ausreichender Menge abgeschieden, und es wird kein Keramikmaterial mit einem hohen Elastizitätsmodul erhalten.

Wie oben beschrieben, weisen die erfundungsgemäßen Keramikmaterialien mit einer geringen thermischen Ausdehnung einen kleinen thermischen Ausdehnungskoeffizienten und einen hohen Elastizitätsmodul auf und können gut für verschiedene Teile in einem Verfahren zum Herstellen von Halbleitern mit hoch aufgelösten Schaltkreisen, insbesondere für Teile in der Lithographievorrichtung, verwendet werden. In der beigefügten Zeichnungsfür ist schematisch eine Lithographievorrichtung dargestellt, die für ein Verfahren zum Herstellen von Halbleitern benutzt wird.

Gemäß der Figur tritt ein Strahl, zum Beispiel ein Ionenlaser-, Excimerlaserstrahl oder ein Röntgenstrahl, der von einer Lichtquelle 1 ausgesandt wird, über einen Spiegel 3 in einen Lichtführungs durchgang 2, durchläuft eine optische Einheit, die mit einem Strichplattenständer 4 ausgerüstet ist, auf dem die Darstellung eines Schaltkreismusters angeordnet ist, und ein optisches Element 5, z. B. eine Linse. Anschließend fällt der Strahl auf eine Siliciumplatte 7, die sich im Hauptteil 6 der Lithographievorrichtung befindet. Die Platte 7 ist auf der Oberfläche einer elektrostatischen Spannvorrichtung 8 angeordnet, die auf einem Gestell 9 plaziert ist.

In der Lithographievorrichtung 6 werden die optischen Elemente, zum Beispiel die Lichtquelle 1, der Strichplattenständer 4 und die Linse 5, durch Trägerelemente 10, 11 und 12 gehalten, die an der Lithographievorrichtung 6 befestigt sind. Das Gestell 9 wird durch ein Antriebssystem, zum Beispiel eine X-Bühne und eine XY-Bühne, mit hoher Geschwindigkeit bis zu einer Belichtungszone hochbewegt, so daß die in der elektrostatischen Spannvorrichtung 8 gehaltene Siliciumplatte 7 in eine vorgegebene Belichtungszone eingebracht wird.

# DE 198 49 340 A 1

Die Trägerelemente 10, 11 und 12, welche die vorgenannten optischen Elemente stabil tragen, sowie die anderen Teile, wie die elektrostatische Spannvorrichtung 8 und das Gestell 9, welche die Siliciumplatte 7 halten, sollen während der Belichtung auch nicht im geringen Umfang vibrieren oder sich durch eine Temperaturänderung thermisch deformieren. Der Grund hierfür liegt darin, daß eine Vibration oder eine Deformation aufgrund einer Wärmeeinwirkung die Genauigkeit der Belichtung verschlechtert und es schwierig macht, auf der Siliconplatte 7 äußerst genaue hoch aufgelöste Schaltkreismuster auszubilden.

Die Keramikmaterialien der vorliegenden Erfindung haben einen niedrigen thermischen Ausdehnungskoeffizienten, werden durch eine Temperaturänderung nur wenig deformiert und weisen einen sehr hohen Elastizitätsmodul auf. Deshalb sind die erfindungsgemäßen Keramikmaterialien gegenüber einer Vibration sehr stabil und sind für die obengenannten Bauteile sehr nützlich.

Die Beispiele erläutern die Erfindung.

## Versuch 1

15 Cordierit-Pulver mit einer durchschnittlichen Korngröße von  $3 \mu\text{m}$  wurde mit pulverförmigem  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Er}_2\text{O}_3$  oder  $\text{CeO}_2$  mit einem durchschnittlichen Körndurchmesser von  $1 \mu\text{m}$  in Verhältnissen gemäß den Tabellen I und II gemischt. Anschließend folgte ein Mischen in einer Kugelmühle während 24 Stunden. Die gemischten Pulver wurden dann in einer Metallsform unter einem Druck von  $1 \text{t}/\text{cm}^2$  geformt. Die erhaltenen Formkörper wurden in einen Behälter mit Siliciumcarbid gebracht, unter den in den Tabellen I und II angegebenen Bedingungen gebrannt und mit den in den Tabellen I und II aufgeführten durchschnittlichen Abkühlungsgeschwindigkeiten auf  $1000^\circ\text{C}$  abgekühlt, um verschiedene Keramikmaterialien zu erhalten.

20 Diese so erhaltenen Keramikmaterialien wurden poliert und auf eine Größe von  $3 \text{ mm} \times 4 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$  zerkleinert. Die thermischen Ausdehnungskoeffizienten wurden bei  $10$  bis  $40^\circ\text{C}$  gemessen. Mit Hilfe der Ultraschallimpulsmethode wurde ferner jeweils der Elastizitätsmodul bei Raumtemperatur gemessen. Die Ergebnisse sind in den Tabellen I und II dargestellt.

25 Es wurden auch die relativen Dichten der Keramikmaterialien gemäß dem Verfahren nach Archimedes gemessen. Die Ergebnisse zeigen die Tabellen I und II.

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle I

Probe Nr.	Zusammen- setzung (Gew.-%)		Brennbedingungen		Kristallphase an der Korngrenze	Thermischer Ausdehnungs- koeffizient (10 <sup>-6</sup> /°C)	Elastizi- tätsmodul (GPa)	Relative Dichte (%)
	Cordierit	Oxid des Seltenerd- elements	Tempe- ratur (°C)	Abkühl- geschwin- digkeit (°C/min)				
1	95	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	1350	5	keine Kristall- phase	0,6	110
2	92	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8	1350	5	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> •2SiO <sub>2</sub>	0,2	130
3	90	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	1300	5	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> •2SiO <sub>2</sub>	0,4	130
4	90	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	1350	5	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> •2SiO <sub>2</sub>	0,3	130
5	90	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	1400	5	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> •2SiO <sub>2</sub>	0,4	140
6	90	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	1450	5	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> •2SiO <sub>2</sub>	0,3	140
7	90	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	1500	5	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> •2SiO <sub>2</sub>	0,5	140
8	90	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	1550	5	Schmelze, kein Kristall	-	-
9	90	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	1350	2	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> •2SiO <sub>2</sub>	0,3	140
10	90	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	1350	7	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> •2SiO <sub>2</sub>	0,4	140
11	90	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	1350	10	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> •2SiO <sub>2</sub>	0,5	130
*12	90	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	1350	15	keine Kristall- phase	0,7	110
*13	90	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	1350	20	keine Kristallphase	0,7	100
14	82	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18	1350	5	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> •2SiO <sub>2</sub>	0,3	140
15	80	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20	1350	5	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> •2SiO <sub>2</sub>	0,4	150
*16	75	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25	1350	5	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> •2SiO <sub>2</sub>	1,3	150

Die mit "\*" markierten Proben liegen außerhalb der Erfindung.

65 3 55 45 40 35 30 25 20 15 10

Tabelle II

Probe Nr.	Zusammensetzung (Gew.-%)	Brennbedingungen		Kristallphase an der Kongrenze	Thermischer Ausdehnungskoeffizient ( $10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )	Elastizitätsmodul (GPa)	Relative Dichte (%)
		Cordierit	Oxid des Seltenerdelements				
17	90	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	1350	5	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> •2SiO <sub>2</sub>	0,2
18	82	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18	1350	5	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> •2SiO <sub>2</sub>	0,4
19	90	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	1400	5	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> •2SiO <sub>2</sub>	0,3
20	90	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	1450	5	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> •2SiO <sub>2</sub>	0,3
*21	90	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	1350	20	keine Kristallphase	0,7
22	91	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9	1350	5	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> •2SiO <sub>2</sub>	0,2
23	90	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	1350	5	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> •2SiO <sub>2</sub>	0,2
24	90	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	1400	5	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> •2SiO <sub>2</sub>	0,2
25	90	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	1450	5	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> •2SiO <sub>2</sub>	0,3
*26	90	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	1350	15	keine Kristallphase	0,7
27	91	CeO <sub>2</sub>	9	1350	5	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> •2SiO <sub>2</sub>	0,2
28	90	CeO <sub>2</sub>	10	1350	5	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> •2SiO <sub>2</sub>	0,3
29	90	CeO <sub>2</sub>	10	1400	5	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> •2SiO <sub>2</sub>	0,4
30	90	CeO <sub>2</sub>	10	1450	5	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> •2SiO <sub>2</sub>	0,4
*31	90	CeO <sub>2</sub>	10	1350	15	keine Kristallphase	0,7

Die mit "\*" markierten Proben liegen außerhalb der Erfindung.

Wie in den Tabellen I und II gezeigt, wurde das Oxid des Seltenerdelements in einem vorgegebenen Verhältnis dem Cordierit zugegeben, wodurch eine Kristallphase des Disilicats  $\text{RE}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$  ( $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ; RE: Seltenerdelement) abgeschieden wurde. Der thermische Ausdehnungskoeffizient wurde vermindert auf nicht mehr als  $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ , und der Elastizitätsmodul konnte auf einen Wert von nicht unter 130 GPa erhöht werden. Der Elastizitätsmodul nahm mit steigender Menge des Zusatzes zu.

# DE 198 49 340 A 1

Jedoch zeigte die Probe Nr. 1 mit einer relativen Dichte, die 95% nicht überstieg, einen Elastizitätsmodul, der unter 130 GPa lag. Die Probe Nr. 16 mit einem Gehalt an  $Y_2O_3$  in einer Menge von über 20 Gew.-% zeigte einen hohen Elastizitätsmodul, aber einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten, der über  $1 \times 10^{-6}/^{\circ}C$  lag.

Bei der Probe Nr. 8, die bei einer Temperatur von über  $1500^{\circ}C$  gebrannt wurde, schmolz der Formkörper, wodurch 5 kein keramisches Material erhalten werden konnte.

Bei den Proben Nr. 12, 13, 21, 26 und 31, die mit Abkühlungsgeschwindigkeiten von über  $10^{\circ}C/min$  auf  $1000^{\circ}C$  abgekühlt 10 worden sind, wurde die Kristallphase des Disilicats  $RE_2O_3 \cdot 2SiO_2$  nicht abgeschieden. Als Ergebnis hiervon war der jeweilige Elastizitätsmodul niedrig und die thermischen Ausdehnungskoeffizienten waren hoch. Es ist daraus ersichtlich, daß das Abscheiden der Kristallphase des Disilicats  $RE_2O_3 \cdot 2SiO_2$  an den Korngrenzen wichtig ist, um den Elastizitätsmodul zu erhöhen und die thermische Ausdehnung zu verringern.

## Versuch 2

Es wurden verschiedene pulvelförmige Zusatzstoffe in Cordierit-Pulver (mit einem durchschnittlichen Korndurchmesser von  $2 \mu m$  und einer spezifischen Oberfläche BET von  $2 m^2/g$ ) eingemischt, um Zusammensetzungen zu erhalten, die in den nachfolgenden Tabellen III bis VI angegeben sind. Die gemischten Pulver wurden unter einem Druck von  $1 \text{ t/cm}^2$  in Metallformen gesintert.

Unter den verwendeten pulvelförmigen Zusatzstoffen hatten das Siliciumnitrid, das Siliciumcarbid und das Siliciumoxinitrid einen durchschnittlichen Korndurchmesser von  $0,6 \mu m$ . Die anderen pulvelförmigen Zusatzstoffe hatten einen durchschnittlichen Korndurchmesser von  $1 \mu m$ .

Die erhaltenen Formkörper wurden in einen Behälter mit Siliciumcarbid eingebracht, gebrannt und unter den in den Tabellen III bis VI angegebenen Bedingungen abgekühlt, um Sinterprodukte zu erhalten. Die Proben wurden in der gleichen Weise wie im Versuch 1 aus den Sinterprodukten hergestellt sowie auf ihre thermischen Ausdehnungskoeffizienten und jeweils den Elastizitätsmodul untersucht. Ferner wurden sie auf ihre Kristallphasen, die kein Cordierit waren, überprüft. Die Ergebnisse sind in den Tabellen III bis VI angegeben. Darin sind auch die relativen Dichten der Sinterprodukte 20 25 ausgeführt.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Probe Nr.	Zusammensetzung (Gew.-%)	Brenn- tempe- ratur (°C)	Abkühl- tempe- ratur (°C)	Relative Dichte - (%)	Thermischer Ausdehnungs- koeffizient (10 <sup>-6</sup> /°C)	Elastizi- tätsmodul (GPa)	Andere Kristall- phasen
(Fußnote 1)							
1	100	-	-	1400	15	93	0,1
2	99,98	CaCO <sub>3</sub>	0,02	1400	15	94	0,2
3	99	CaCO <sub>3</sub>	1	1400	3	96	0,4
4	97	CaCO <sub>3</sub>	3	1400	3	98	0,2
5	95	CaCO <sub>3</sub>	5	1400	3	98	0,2
6	95	CaCO <sub>3</sub>	5	1400	15	98	0,3
7	92	CaCO <sub>3</sub>	8	1400	3	99	0,3
8	90	CaCO <sub>3</sub>	10	1400	3	99	0,4
9	88	CaCO <sub>3</sub>	12	1400	3	99	0,6
10	90	CaCO <sub>3</sub>	5	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	98	0,3
11	90	CaCO <sub>3</sub>	5	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	99	0,3
12	85	CaCO <sub>3</sub>	5	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	1400	3
13	75	CaCO <sub>3</sub>	5	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20	1400	3
14	75	CaCO <sub>3</sub>	5	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25	1400	3
15.	93	CaCO <sub>3</sub>	5	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	1400	3
16	90	CaCO <sub>3</sub>	5	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	1400	3

Die mit \* markierten Proben liegen außerhalb der Erfindung.  
Fußnote 1: Die Zahlen beziehen sich auf die entsprechenden Oxidmengen.

Probe Nr.	Zusammensetzung (Gew.-%)		Brenn- tempe- ratur (°C)	Relative Dichte (%)	Thermi- scher Aus- dehnungs- koeffizient (10 <sup>-6</sup> /°C)	Elastizi- tätsmodul (GPa)	Andere Kristall- phasen	
	Cordi- erit	Pulveriger Zusatz						
*17	95	srcO <sub>3</sub>	5	-	1100	0,8	0,3	110
18	95	srcO <sub>3</sub>	5	-	1250	95	0,2	140
19	95	srcO <sub>3</sub>	5	-	1400	96	0,2	150
20	95	srcO <sub>3</sub>	5	-	1450	99	0,4	140
*21	95	srcO <sub>3</sub>	5	-	1550	99	0,3	130
22	93	srcO <sub>3</sub>	5	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2	1400	100	0,3	160
23	90	srcO <sub>3</sub>	5	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5	1400	97	0,3	170
24	90	srcO <sub>3</sub>	5	-	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 5	1400	97	0,3
25	85	srcO <sub>3</sub>	5	-	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 10	1400	97	0,3
26	65	srcO <sub>3</sub>	5	-	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 30	1400	95	0,4
*27	55	srcO <sub>3</sub>	5	-	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 40	1400	92	1,1
28	80	srcO <sub>3</sub>	5	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 10	1400	99	0,4
29	75	srcO <sub>3</sub>	5	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 15	1400	99	0,4
30	85	srcO <sub>3</sub>	5	-	SiC 10	1400	97	0,4
31	85	srcO <sub>3</sub>	5	-	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 10	1400	98	0,2
32	95	BaCO <sub>3</sub>	5	-	-	1400	96	0,1
33	94	BaCO <sub>3</sub>	5	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1	-	1400	96	0,4
34	87	BaCO <sub>3</sub>	5	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 8	-	1400	99	0,5
35	90	BaCO <sub>3</sub>	5	-	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 5	1400	97	0,4
36	85	BaCO <sub>3</sub>	5	-	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 10	1400	98	0,4

Die mit "\*" markierten Proben liegen außerhalb der Erfindung.  
Alle Proben wurden mit einer Abkühlgeschwindigkeit von 3°C/min auf 1000°C abgekühlt.



5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55  
60  
65

Tabelle V

Probe Nr.	<u>Zusammensetzung (Gew.-%)</u>		<u>Brenn- tempe- ratur (°C)</u>	<u>Relative Dichte (%)</u>	<u>Thermi- scher, Aus- dehnungs- koeffizient (10<sup>-6</sup>/°C)</u>	<u>Elastizi- tätsmodul (GPa)</u>	<u>Andere Kristall- phasen</u>			
	<u>Cordi- erit</u>	<u>Pulveriger Zusatz</u>								
37	95	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	-	1400	99	0,2	155	Ga <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	
38	95	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	-	1400	97	0,2	160	In <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	
39	90	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	-	1400	98	0,4	(Ga, Yb) <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
40	90	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	-	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	5	1400	98	0,4	Ga <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>

Alle Proben wurden mit einer Abkühlgeschwindigkeit von 5°C/min auf 1000°C abgekühlt.

Tabelle VI

Probe Nr.	Zusammensetzung (Gew.-%)			Brenn- tempe- ratur (°C)	Relati- ve Dichte (%)	Thermi- scher Aus- dehnungs- koeffizient (10 <sup>-6</sup> /°C)	Andere Kri- stallphasen					
	Cordi- erit	Pulveriger Zusatz										
41	92	SnO <sub>2</sub>	5	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	-	1400	98	0,2	150	Y <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	
42	96	GeO <sub>2</sub>	1	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	-	1400	95	0,3	110	Y <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	
43	92	GeO <sub>2</sub>	5	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	-	1400	98	0,2	155	Y <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	
44	89	GeO <sub>2</sub>	8	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	-	1400	99	0,4	140	Y <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	
45	90	GeO <sub>2</sub>	5	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	-	1400	99	0,3	140	Yb <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	
46	85	GeO <sub>2</sub>	5	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	5	1400	99	0,4	170	Yb <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>

Alle Proben wurden mit einer Abkühlgeschwindigkeit von 5°C/min auf 1000°C abgekühlt.

Aus den Tabellen III bis VI ist ersichtlich, daß bei den Proben Nr. 1, 2 und 41, die keine Verbindung eines Elements zur Bildung des Disilikats oder des Aluminosilikats enthielten, jeweils nur ein niedriger Elastizitätsmodul erreicht wurde. Die Probe Nr. 9, welche mehr als 10 Gew.-% einer Verbindung eines Erdalkalielelements mit Ausnahme von Mg enthielt, zeigte einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von über  $0,5 \times 10^{-6}/\text{°C}$ . Bei der Probe Nr. 14, die über 20 Gew.-%

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

# DE 198 49 340 A 1

5 eines Oxids eines Seltenerdelements enthielt, und bei der Probe Nr. 27, die mehr als 30 Gew.-% Siliciumnitrid aufwies, wurden thermische Ausdehnungskoeffizienten erhalten, die nicht unter  $1,0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  lagen. Die Probe Nr. 21, die bei einer Temperatur von über  $1500^{\circ}\text{C}$  gebrannt worden ist, und die Probe Nr. 17, die einem Brennen bei einer Temperatur von unter  $1200^{\circ}\text{C}$  unterworfen worden ist, zeigten eine relative Dichte von unter 95% sowie einen niedrigen Elastizitätsmodul.

10 Im Gegensatz zu diesen Vergleichsversuchen wurden bei allen erfundungsgemäßen Proben thermische Ausdehnungskoeffizienten von nicht über  $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  sowie jeweils ein Elastizitätsmodul von nicht unter 130 GPa erhalten. Darunter hatten Proben, denen Siliciumnitrid, Siliciumcarbid und Siliciumoxinitrid zugesetzt worden ist, jeweils einen Elastizitätsmodul von nicht unter 160 GPa.

15 Die Proben Nr. 1, 2 und 6, in denen die Disilicat- oder die Aluminosilicat-Kristallphase nicht abgeschieden wurde, hatten alle einen Elastizitätsmodul von unter 130 GPa.

## Versuch 3

20 Pulversförmiger Cordierit mit einer Reinheit von nicht unter 99% und einem durchschnittlichen Korndurchmesser von 3  $\mu\text{m}$  wurde mit pulversförmigen Oxiden von Seltenerdelementen, nämlich  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Er}_2\text{O}_3$  oder  $\text{CeO}_2$ , mit einem durchschnittlichen Korndurchmesser von 1  $\mu\text{m}$  in den in den Tabellen VII und VIII angegebenen Verhältnissen gemischt. Darauf folgte ein 24stündiges Mischen in einer Kugelmühle. Die gemischten Pulver wurden dann unter einem Druck von 1 t/cm<sup>2</sup> in Metallformen geformt, um Formkörper mit einer relativen Dichte von 58% zu erhalten.

25 Die Formkörper wurden in einen Behälter mit Siliciumcarbid oder Aluminiumoxid eingebracht sowie an offener Luft bei den in den Tabellen VII und VIII angegebenen Temperaturen während 5 Stunden gebrannt. Die erhaltenen Sinterprodukte wurden nach der Methode von Archimedes hinsichtlich ihrer relativen Dichten geprüft. Die Ergebnisse sind in den Tabellen VII und VIII angegeben.

30 Nach dem Brennen wurde die Wärmebehandlung in einer Hochdruckatmosphäre unter den in den Tabellen VII und VIII angegebenen Bedingungen während einer Stunde weitergeführt. Die Druckbedingungen während des Verfahrens wurden gemäß den Angaben in den Tabellen VII und VIII verändert, um verschiedene Keramikmaterialien zu erhalten.

Es wurden in der gleichen Weise wie im Versuch 1 aus den Keramikmaterialien Proben hergestellt. Diese wurden hinsichtlich ihrer thermischen Ausdehnungskoeffizienten und des jeweiligen Elastizitätsmoduls geprüft. Außerdem wurden sie auf ihre Kristallphasen, die kein Cordierit waren, untersucht. Darüber hinaus wurden die Porosität und der maximale Porendurchmesser bei Raumtemperatur gemessen. Die Ergebnisse sind in den Tabellen IX und X angegeben.

35 Der maximale Porendurchmesser wurde durch Überprüfen der Struktur an 10 vorgegebenen Punkten unter Verwendung eines Elektronenmikrographen (Vergrößerung 200fach) gemessen.

35

40

45

50

55

60

65

Probe Nr.	Zusammensetzung (Gew.-%)	Cordierit	Oxid des Seltenerd- elements	Brenn- tempe- ratur (°C)	Reaktive Dichte nach dem Brennen (%)		Atmos- phäre	Tempe- ratur (°C)	Druck (at)	Abkühlge- schwindigkeit (°C/min)
					Wärmebehandlungs- bedingungen					
1	90	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	1375	97,5		Ar	500	2000	15
2	90	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	1375	97,5		Ar	900	2000	5
3	90	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	1375	98,1		Ar	900	2000	5
4	90	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	1375	97,8		Ar	900	2000	5
5	90	CeO <sub>2</sub>	10	1350	95,5		Ar	900	2000	5
6	90	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	1375	97,5		Ar	1150	2000	5
7	90	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	1375	98,1		Ar	1150	2000	5
8	90	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	1375	97,8		Ar	1150	2000	5
9	90	CeO <sub>2</sub>	10	1350	95,5		Ar	1150	2000	5
10	90	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	1375	98,1		Ar	1150	2000	5
11	90	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	1375	97,8		Ar	1250	2000	5
12	90	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	1375	97,5		Ar	1250	2000	5
13	90	CeO <sub>2</sub>	10	1350	95,5		Ar	1250	2000	5
14	90	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	1375	97,5		Ar	1350	2000	5
15	90	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	1375	98,1		Ar	1350	2000	5
16	90	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	1375	97,8		Ar	1350	2000	5
17	90	CeO <sub>2</sub>	10	1350	95,5		Ar	1400	2000	5
18	90	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	1400	98,5		Ar	1400	2000	5
19	90	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	1400	99,1		Ar	1400	2000	5
20	90	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	1400	98,8		Ar	1400	2000	5
21	90	CeO <sub>2</sub>	10	1400	97,5		Ar	1450	2000	5
22	90	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	1375	97,5		Ar	1450	2000	5

Die mit "\*" markierten Proben liegen außerhalb der Erfindung.

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55  
60  
65

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55  
60  
65

Tabelle VIII

Probe Nr.	Zusammensetzung (Gew.-%)	Cordierit	Oxid des Seltenerd- elements	Wärmebehandlungsbedingungen		
				Brenn- temper- atur (°C)	Dichte nach dem Brennen (%)	Atmosphäre Temperatur (°C)
*23	90	$\text{Y}_2\text{O}_3$	10	1375	97,5	Ar
24	90	$\text{Y}_2\text{O}_3$	10	1375	97,5	Ar
25	90	$\text{Y}_2\text{O}_3$	10	1375	98,1	Ar
26	90	$\text{Y}_2\text{O}_3$	10	1375	97,8	Ar
27	90	$\text{Y}_2\text{O}_3$	10	1350	95,5	Ar
28	90	$\text{Y}_2\text{O}_3$	10	1375	97,5	Air
29	90	$\text{Y}_2\text{O}_3$	10	1375	97,5	$\text{N}_2$
*30	100	—	0	1400	97,2	Ar
31	99	$\text{Y}_2\text{O}_3$	1	1400	97,4	Ar
32	95	$\text{Y}_2\text{O}_3$	5	1375	97,8	Ar
33	86	$\text{Y}_2\text{O}_3$	14	1375	97,7	Ar
34	82	$\text{Y}_2\text{O}_3$	18	1375	97,5	Ar
35	80	$\text{Y}_2\text{O}_3$	20	1375	97,6	Ar
*36	75	$\text{Y}_2\text{O}_3$	25	1375	97,5	Ar
*37	90	$\text{Y}_2\text{O}_3$	10	1250	80,2	Ar
*38	90	$\text{Y}_2\text{O}_3$	10	1300	86,5	$\text{N}_2$

Die mit "\*" markierten Proben liegen außerhalb der Erfindung.

Alle Proben wurden mit einer Abkühlgeschwindigkeit von 5°C/min auf 1000°C abgekühlt.

Tabelle IX

Probe Nr.	Porosität (%)	Maximaler Porendurch- messer ( $\mu\text{m}$ )	Thermischer Ausdehnungs- koefizient ( $10^{-6}/^\circ\text{C}$ )	Kristallphase an der Korngrenze		Elastizi- tätsmodul (Gpa)
				10,0	0,3	
1	2,0	10,0	0,3	DS	110	110
2	0,09	4,3	0,3	DS	133	133
3	0,03	4,1	0,5	DS	130	130
4	0,06	4,4	0,2	DS	130	130
5	0,1	3,9	0,5	DS	140	140
6	0,08	4,2	0,3	DS	140	140
7	0,01	4,0	0,3	DS	140	140
8	0,05	4,3	0,2	DS	135	135
9	0,09	4,4	0,4	DS	140	140
10	0,08	2,0	0,3	DS	145	145
11	0,01	1,0	0,3	DS	145	145
12	0,05	1,6	0,2	DS	135	135
13	0,09	1,5	0,4	DS	145	145
14	0,08	0,8	0,3	DS	145	145
15	0,01	1,2	0,3	DS	145	145
16	0,05	0,9	0,2	DS	140	140
17	0,09	1,1	0,4	DS	145	145
18	0,07	0,7	0,4	DS	150	150
19	0,01	0,8	0,3	DS	145	145
20	0,05	1,1	0,4	DS	140	140
21	0,08	1,1	0,5	DS	10	10

geschmolzen

Die mit "\*" markierte Proben liegen außerhalb der Erfindung.  
 $\text{DS} = \text{RE}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  (RE = Seltenerdelement)

Tabelle X

Probe Nr.	Porosität (%)	Maximaler Po- rendurch- messer ( $\mu\text{m}$ )	Thermischer Ausdehnungs- koeffizient ( $10^{-6}/^\circ\text{C}$ )	Kristallphase an der Korn- grenze	Elastizi- tätsmodul (GPa)	
					18	10
23	1,2	18	0,3	DS	130	
24	0,1	4,9	0,3	DS	140	
25	0,09	4,8	0,3	DS	140	
26	0,08	4,6	0,2	DS	140	
27	0,08	4,4	0,2	DS	140	
28	0,07	4,3	0,3	DS	140	
29	0,07	4,3	0,4	DS	140	
30	0,08	3,8	0,2	DS	125	
31	0,07	3,7	0,2	DS	130	
32	0,07	4,2	0,3	DS	135	
33	0,07	4,1	0,5	DS	145	
34	0,07	4,0	0,8	DS	150	
35	0,07	3,9	0,9	DS	155	
*36	0,06	3,8	1,3	DS	130	
37	4,5	30	0,4	DS	130	
38	3,2	20	0,4	DS	130	

Aus den Tabellen VII bis X ist ersichtlich, daß beim Behandeln des Sinterprodukts, das nicht weniger als 80 Gew.-% Cordierit enthält und eine relative Dichte von nicht unter 90% aufweist, mit einem Druck von nicht unter 100 at und einer Temperatur von 900 bis 1400°C ein Keramikmaterial erhalten werden kann, dessen relative Dichte weiter erhöht ist und dessen Porosität nicht über 0,1% liegt.

Jedoch trat bei der Probe Nr. 22, die unter einem erhöhten Druck bei einer Temperatur von über 1400°C behandelt worden ist, ein teilweises Schmelzen ein. Die Probe Nr. 1, die unter einem erhöhten Druck mit einer Temperatur von unter 900°C behandelt worden ist, wies eine Porosität von über 0,1% auf. Die Probe Nr. 36, welche über 20 Gew.-% eines Oxids eines Seltenerdelements enthielt, zeigte einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von über  $1,0 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ . Die Probe Nr. 30 mit einem Gehalt von weniger als 1 Gew.-% eines Oxids eines Seltenerdelements konnte in einem Temperaturbereich gebrannt werden, der mit  $\pm 5^\circ\text{C}$  sehr eng war.

Die Probe Nr. 23, welche unter einem Druck von weniger als 100 at wärmebehandelt worden ist, hatte eine Porosität von über 0,1%. Im Falle der Proben Nr. 37 und 38, die vor dem Behandeln unter erhöhtem Druck relative Dichten von unter 90% aufwiesen, konnte die Porosität nicht auf weniger als 0,1% vermindert werden und der maximale Poredurchmesser ließ sich nicht auf weniger als 5  $\mu\text{m}$  reduzieren, selbst nach der Wärmebehandlung unter erhöhtem Druck.

Die mit "\*" markierten Proben liegen außerhalb der Erfindung.  
DS =  $\text{RE}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  (RE = Seltenerdelement)

# DE 198 49 340 A 1

## Versuch 4

Pulverförmiger Cordierit mit einem durchschnittlichen Korndurchmesser von  $3\text{ }\mu\text{m}$  wurde mit Oxiden verschiedener Seltenerdelemente mit einem mittleren Korndurchmesser von  $1\text{ }\mu\text{m}$  gemischt. Anschließend folgte ein Mischen in einer Kugelmühle während 24 Stunden in der gleichen Weise wie im Versuch 3.

Die gemischten Zusammensetzungen sind in den Tabellen XI und XII angegeben. Die gemischten Pulver wurden preßgeformt, die erhaltenen Formkörper wurden in Kohlenstoffpulver eingegraben, einem Brennen unter Heißpressen in einem Argonstrom mit einem vorgegebenen Sauerstoffpartialdruck unterworfen und mit einer Abkühlungsgeschwindigkeit von  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  auf  $1000^\circ\text{C}$  abgekühlt, um dadurch verschiedene Sinterprodukte zu erhalten. Die Tabellen XI und XII zeigen die Sauerstoffpartialdrucke sowie die Drucke und Temperaturen beim Brennen in der Brennatmosphäre.

Die erhaltenen Sinterprodukte wurden hinsichtlich ihrer relativen Dichten, ihrer thermischen Ausdehnungskoeffizienten, ihres jeweiligen Elastizitätsmoduls, ihrer Porositäten und ihrer maximalen Porendurchmesser in der gleichen Weise wie im Versuch 3 geprüft. Die Ergebnisse sind in den Tabellen XIII und XIV angegeben. Darüber hinaus wurden die Kohlenstoffgehalte in den Sinterprodukten gemessen und in den Tabellen XIII und XIV aufgeführt.

Tabelle XI

Probe Nr.	Zusammensetzung (Gew.-%)	Cordierit	RE <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Brenn-temperatur (°C)	O <sub>2</sub> -Partialdruck (at)	Druck (kg/cm <sup>2</sup> )
1	90	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	1150	0,01	300
2	90	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	1150	0,01	300
3	90	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	1150	0,01	300
4	90	CeO <sub>2</sub>	10	1150	0,01	100
5	90	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	1150	0,02	300
6	90	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	1150	0,03	300
7	90	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	1150	0,04	300
8	90	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	1150	0,05	300
9	90	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	1150	0,05	300
10	90	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	1150	0,05	300
11	90	CeO <sub>2</sub>	10	1150	0,10	300
12	90	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	1150	0,10	300
13	90	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	1150	0,10	300
14	90	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	1150	0,10	300
15	90	CeO <sub>2</sub>	10	1150	0,20	300
16	90	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	1150	0,30	300
17	90	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	11400	0,05	300
18	90	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10			

Tabelle XII

Probe Nr.	Zusammensetzung (Gew.-%)		Brenn- temperatur (°C)	0 <sub>2</sub> -Partialdruck (at)	Druck (kg/cm <sup>2</sup> )
	Cordierit	RE <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
*19	90	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	1350	0,05
20	90	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	1350	0,05
21	90	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	1350	0,05
22	90	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	1350	0,05
*23	100	—	—	1350	0,05
24	99	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	1350	0,05
25	95	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	1350	0,05
26	86	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14	1350	0,05
27	80	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20	1350	0,05
*28	75	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25	1350	0,05

Die mit "\*" markierten Proben liegen außerhalb der Erfindung.

Tabelle XIII

Probe Nr.	Porosität (%)	Maximaler Porendurch- messer ( $\mu\text{m}$ )	Thermischer Ausdehnungs- koeffizient ( $10^{-6}/\text{°C}$ )	Farbe	Kohlen- stoffge- halt (Gew.-%)		Relative Dichte (%)	Elastizi- tätsmodul (GPa)
					schwarz	1,1		
1	0,09	4,0	0,3	schwarz	1,9	>99,9	140	140
2	0,01	2,0	0,2	schwarz	2,0	>99,9	145	145
3	0,02	2,7	0,3	schwarz	1,9	>99,9	140	140
4	0,03	2,9	0,4	schwarz	1,9	>99,9	135	135
5	0,05	3,7	0,3	schwarz	1,8	>99,9	140	140
6	0,04	3,5	0,3	schwarz	1,7	>99,9	140	140
7	0,02	2,5	0,3	schwarz	1,5	>99,9	140	140
8	0,05	4,0	0,3	schwarz	1,0	>99,9	140	140
9	0,05	3,8	0,2	schwarz	1,0	>99,9	145	145
10	0,05	4,1	0,3	schwarz	1,0	>99,9	140	140
11	0,05	4,2	0,4	schwarz	1,1	>99,9	135	135
12	0,08	4,0	0,3	schwarz	1,0	>99,9	140	140
13	0,07	3,8	0,2	schwarz	1,2	>99,9	145	145
14	0,08	4,1	0,3	schwarz	1,1	>99,9	140	140
15	0,09	4,2	0,4	schwarz	1,0	>99,9	135	135
16	0,09	4,0	0,3	schwarz	0,2	>99,9	140	140
17	0,08	4,1	0,4	weiß	0,05	>99,9	140	140
18	0,04	3,5	0,3	schwarz	0,8	>99	140	140

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle XIV

Probe Nr.	Porosität (%)	Maximaler Poren- durchmesser ( $\mu\text{m}$ )	Thermischer Ausdehnungs- koeffizient ( $10^{-6}/^\circ\text{C}$ )	Farbe	Kohlen- stoffge- halt (Gew.-%)		Relative Dichte (%)	Elastizi- tätsmodul (GPa)
					schwarz	0,8		
*19	15,0	12,0	0,3	schwarz	0,8	85	90	
20	0,06	5,0	0,3	schwarz	1,0	>99,9	135	
21	0,02	3,0	0,3	schwarz	1,2	>99,9	140	
22	0,01	2,0	0,3	schwarz	1,4	>99,9	140	
*23	0,11	3,8	0,2	schwarz	0,9	>99,0	100	
24	0,07	3,7	0,2	schwarz	1,1	>99,9	130	
		0,07	3,7	0,3	schwarz	1,2	>99,9	135
25	0,07	3,7	0,3	schwarz	1,2	>99,9	145	
26	0,07	3,6	0,5	schwarz	1,1	>99,9	130	
27	0,05	3,5	0,9	schwarz	1,0	>99,9	150	
*28	0,02	2,9	1,3	schwarz	2,0	>99,9	155	

Die mit "\*" markierten Proben liegen außerhalb der Erfindung.

Aus den Ergebnissen der Tabellen XI bis XIV ist ersichtlich, daß beim Brennen unter erhöhtem Druck in einer Kohlenstoffatmosphäre mit einem Sauerstoffpartialdruck von höchstens 0,2 at sehr dichte schwarze Keramikmaterialien mit kleinen Porositäten erhalten werden.

Jedoch enthielt die Probe Nr. 17, die unter einem hohen Sauerstoffpartialdruck gebrannt worden ist, Kohlenstoff in einer Menge von weniger als 0,1 Gew.-% und war nicht schwarz gefärbt. Die Probe Nr. 19, welche unter einem Druck von unter  $100 \text{ kg/cm}^2$  gesintert worden ist, wies eine Porosität von über 0,5% auf und war nicht so dicht. Die Probe Nr. 28, die über 20 Gew.-% eines Oxids eines Seltenerdelements enthielt, zeigte einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von über  $1,0 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ . Die Probe Nr. 23, welche weniger als 1 Gew.-% eines Oxids eines Seltenerdelements enthielt, hatte einen niedrigen Elastizitätsmodul und konnte in einem Temperaturbereich gebrannt werden, der mit  $\pm 5^\circ\text{C}$  sehr eng war.

Es wurde bestätigt, daß in den Proben, die nicht weniger als 1 Gew.-% eines Oxids eines Seltenerdelements enthielten, die Kristallphase des Disilikats  $\text{RE}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  ( $\text{RE} = \text{Seltenerdelement}$ ) abgeschieden wurde. Dies wurde durch Röntgenbeugung gemessen.

## Versuch 5

Eine rechteckige Keramikplatte mit einer Seite der Länge 100 mm wurde unter Einsatz vieler Keramikmaterialien hergestellt, die gemäß den Versuchen 1 bis 4 erhalten worden waren, und als XY-Bühne einer Lithographievorrichtung verwendet, um die Genauigkeit einer Markierungsposition durch Einwirkung von Röntgenstrahlen zu prüfen. Die Temperatur der Atmosphäre wurde auf  $25 \pm 2^\circ\text{C}$  eingestellt. 5

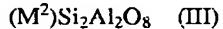
Wenn ein Keramikmaterial mit einem thermischen Ausdehnungskoeffizienten bei 10 bis  $40^\circ\text{C}$  von nicht über  $1 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$  und einem Elastizitätsmodul von nicht unter 130 GPa benutzt wurde, war die Genauigkeit der Belichtung sehr hoch, d. h. sie lag bei 100 nm oder weniger. Wenn ein Keramikmaterial mit einem Wärmeausdehnungskoeffizienten von über  $1 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$  eingesetzt wurde, ergab sich andererseits eine Belichtungsgenauigkeit mit einem Wert von größer als 100 nm. 10

Ferner wurde die Keramikplatte senkrecht aufgestellt und an einem Ende befestigt. Genau über dem anderen Ende (dem oberen Ende) der Keramikplatte wurde ein Pendel mit einem Gewicht von 100 g aufgehängt und schräg von oben fallengelassen, um dem oberen Ende der Keramikplatte von der Seite einen Stoß zu versetzen. Die Dämpfung der Vibration der Keramikplatte in diesem Moment wurde unter Verwendung eines Deformationsmeßgeräts gemessen, um die Zeit zu bestimmen, bis die Vibration beendet war. 15

Wenn eine Keramikplatte mit einem Elastizitätsmodul von unter 130 GPa eingesetzt wurde, war eine Zeit von über 20 s erforderlich, bis die Vibration zu einem Ende kam. Wenn man eine Keramikplatte mit einem Elastizitätsmodul von nicht unter 130 GPa benutzt, lag diese Zeit nicht über 20 s. Die Zeit wurde mit zunehmendem Elastizitätsmodul abgekürzt. Die Zeit betrug nicht mehr als 18 s, wenn der Elastizitätsmodul nicht unter 150 GPa lag. 20

## Patentansprüche

1. Keramikmaterial mit geringer thermischer Ausdehnung, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einer Cordierit-Kristallphase, in deren Körngrenzen eine Phase einer kristallinen Verbindung abgeschieden ist, die mindestens ein Element aus der Gruppe enthält, die aus den Erdalkalielementen mit Ausnahme des Magnesiums, den Seltenerdelementen sowie Gallium und Indium besteht, wobei das Keramikmaterial eine relative Dichte von mindestens 95%, einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von höchstens  $1 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$  bei 10 bis  $40^\circ\text{C}$  und einen Elastizitätsmodul von mindestens 130 GPa aufweist. 25
2. Keramikmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die kristalline Verbindung eine Zusammensetzung aufweist, die der folgenden Formel II oder III



entspricht, worin  $\text{M}^1$  ein Seltenerdelement, Gallium oder Indium und  $\text{M}^2$  ein Erdalkalielement mit Ausnahme von Magnesium bedeuten. 30

3. Keramikmaterial nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß es das Seltenerdelement in einer Menge von 1 bis 20 Gew.-%, ausgedrückt als Oxid, enthält. 40

4. Keramikmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es das Erdalkalielement, das Gallium und/oder das Indium in einer Menge von 0,5 bis 10 Gew.-%, ausgedrückt als Oxid, enthält. 45

5. Keramikmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens eine der Verbindungen Siliciumnitrid, Siliciumcarbid und Siliciumoxinitrid in einer Menge von höchstens 30 Gew.-% enthält. 50

6. Keramikmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Porosität von höchstens 0,1% und einen maximalen Porendurchmesser von höchstens 5  $\mu\text{m}$  aufweist. 55

7. Keramikmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es Kohlenstoff in einer Menge von 0,1 bis 2 Gew.-% enthält und schwarz gefärbt ist. 60

8. Gegenstand aus einem Keramikmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 7 für den Einsatz bei Einrichtungen zum Herstellen von Halbleitern. 65

9. Gegenstand nach Anspruch 8 für den Einsatz als Träger einer Halbleiterplatte in einer Lithographievorrichtung zum Herstellen von hoch aufgelösten Schaltkreismustern auf der Halbleiterplatte. 70

10. Gegenstand nach Anspruch 8 oder 9 für den Einsatz als Träger eines optischen Elements in einer Lithographievorrichtung zur Herstellung von hoch aufgelösten Schaltkreisen auf einer Halbleiterplatte. 75

11. Verfahren zum Herstellen eines Keramikmaterials mit geringer thermischer Ausdehnung und mit einem Gehalt an einer Cordierit-Kristallphase, gekennzeichnet durch die folgenden Stufen: 80

- Herstellen eines Formkörpers, der eine Cordierit-Komponente und ein Oxid enthält, in dem mindestens ein Element aus der Gruppe enthalten ist, die aus Erdalkalielementen mit Ausnahme von Magnesium, Seltenerdelementen, Gallium und Indium oder einer zur Bildung dieses Oxids fähigen Komponente besteht,
- Brennen des Formkörpers bei einer Temperatur von 1100 bis 1500°C zur Herstellung eines Sinterprodukts mit einer relativen Dichte von mindestens 95% und
- Abkühlen des Sinterprodukts von der Brenntemperatur auf eine Temperatur von 1000°C mit einer Temperaturabfallgeschwindigkeit von höchstens 10°C/min.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Brennen bei einer Temperatur von 1300 bis 1500°C unter Umgebungsdruck durchgeführt wird. 85

13. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Brennen in einer Atmosphäre durchgeführt wird, die Kohlenstoff enthält und einen Sauerstoffpartialdruck von höchstens 0,2 at aufweist.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß ein Formkörper eingesetzt wird,

# DE 198 49 340 A 1

der ein Seltenerdelement in einer Menge von 1 bis 20 Gew.-%, ausgedrückt als Oxid, enthält.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß ein Formkörper eingesetzt wird, bei dem das Element aus der Gruppe Erdalkalielelemente, Gallium und Indium in einer Menge von 0,5 bis 10 Gew.-%, ausgedrückt als Oxid, vorliegt.

16. Verfahren zum Herstellen eines Keramikmaterials nach einem der Ansprüche 1 bis 10, gekennzeichnet durch folgende Stufen:

10 Herstellen eines Formkörpers mit einem Gehalt an einer Cordierit-Komponente und einem Oxid, das mindestens ein Element aus der Gruppe enthält, die aus Erdalkalielelementen mit Ausnahme von Magnesium, Seltenerdelementen, Gallium und Indium besteht, oder eine zur Bildung eines solchen OXids fähige Komponente enthält,

– Brennen des Formkörpers bei einer Temperatur von 1300 bis 1500°C zur Bildung eines Sinterprodukts mit einer relativen Dichte von mindestens 90%,

– Behandeln des Sinterprodukts in einer heißen hydrostatischen Behandlung in einer Atmosphäre mit einem Druck von mindestens 100 at bei einer Temperatur von 1100 bis 1400°C und

15 – Abkühlen des Sinterprodukts von der Temperatur der heißen hydrostatischen Behandlung auf eine Temperatur von 1000°C mit einer Temperaturabfallgeschwindigkeit von höchstens 10°C/min.

17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß ein Formkörper eingesetzt wird, der ein Seltenerdelement in einer Menge von 1 bis 20 Gew.-%, ausgedrückt als Oxid, enthält.

18. Verfahren nach Anspruch 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, daß ein Formkörper eingesetzt wird, der mindestens ein Element aus der Gruppe Erdalkalielelemente, Gallium und Indium in einer Menge von 0,5 bis 10 Gew.-%, ausgedrückt als Oxid, enthält.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

25

30

35

40

45

50

55

60

65

FIG.

